

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-005309

(43)Date of publication of application : 10.01.1995

(51)Int.Cl.

G02B 5/08

(21)Application number : 06-091007

(71)Applicant : BOC GROUP INC:THE

(22)Date of filing : 28.04.1994

(72)Inventor : WOLFE JESSE D
VOSSEN JOHN L

(30)Priority

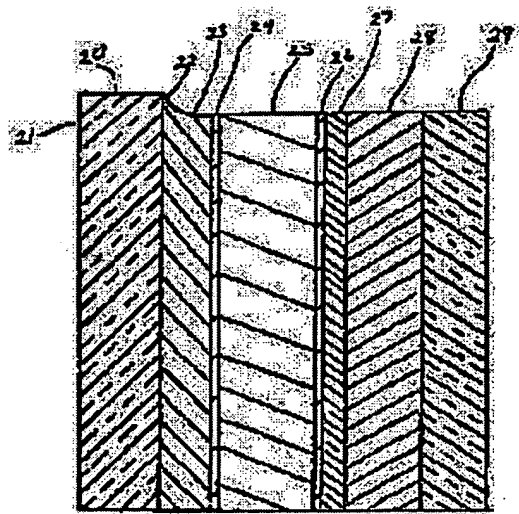
Priority number : 93 54540 Priority date : 28.04.1993 Priority country : US

(54) DURABLE FIRST SURFACE MIRROR AND SECOND SURFACE MIRROR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a durable mirror against chemical attacks.

CONSTITUTION: A first surface mirror has an aluminum substrate 20, and on the aluminum substrate 20, a thin film consisting of seven layers, that is, titanium, nickel-chromium alloy, silver, Ni-CrNx, silicon nitride, silicon dioxide and titanium dioxide layers 23-29 is vacuum-deposited. And in the example of a second surface mirror, the mirror has a glass substrate, and on the glass substrate, a thin film consisting of five layers, that is, silicon dioxide, Ni-CrNx, silver, Ni-CrNx, and silicon nitride is vacuum-deposited. Furthermore, in order to give protection, on the second surface mirror, a protective film consisting of a laminate or the other protective coating may be formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.04.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2831932

[Date of registration] 25.09.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04684709

DURABLE FIRST-SIDE MIRROR AND SECOND-SIDE MIRROR

PUB. NO.: 07-005309 [JP 7005309 A]
PUBLISHED: January 10, 1995 (19950110)
INVENTOR(s): JIESHII DEII UORUFU
JIYON ERU BUOTSUSEN
APPLICANT(s): BOC GROUP INC THE [196335] (A Non-Japanese Company or
Corporation), US (United States of America)
APPL. NO.: 06-091007 [JP 9491007]
FILED: April 28, 1994 (19940428)
PRIORITY: 7-54,540 [US 54540-1993], US (United States of America),
April 28, 1993 (19930428)
INTL CLASS: [6] G02B-005/08
JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

18408859

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 7005309 U2 19950127 <No. of Patents: 001>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 7005309	U2	19950127	JP 93U38273	U	19930619 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 93U38273 U 19930619

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 7005309 U2 19950127

Priority (No,Kind,Date): JP 93U38273 U 19930619

Applic (No,Kind,Date): JP 93U38273 U 19930619

IPC: * A01C-001/00

Language of Document: Japanese

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-5309

(43)公開日 平成7年(1995)1月10日

(51)IntCl.⁶

G 0 2 B 5/08

識別記号

庁内整理番号

A 9224-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数10 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-91007

(22)出願日 平成6年(1994)4月28日

(31)優先権主張番号 08/054540

(32)優先日 1993年4月28日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591021833

ザ ビーオーシー グループ インコーポ
レイテッド

アメリカ合衆国 ニュージャージー州

07974ニュー プロヴィデンス マーリー

ヒル マウンテン アベニュー 575

(72)発明者 ジェシー ディー ウォルフ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州

94583 サン ラモン パイン ヴァリ

ー ロード 3003

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

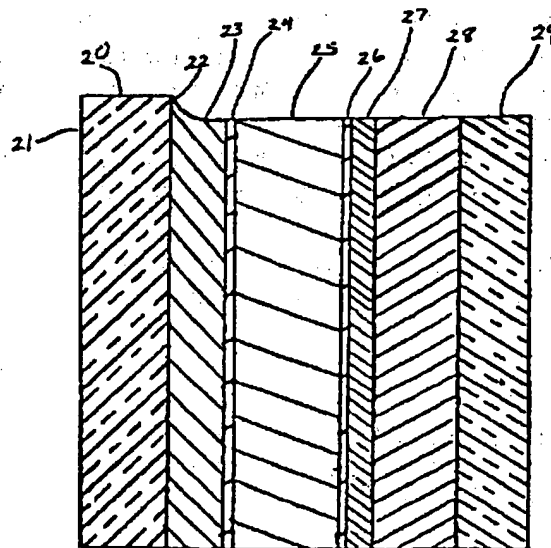
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐久第1面ミラーおよび第2面ミラー

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、化学的攻撃に耐え得る耐久性のあるミラーを提供することにある。

【構成】 本発明の一実施例では、第1面ミラーがアルミニウム基板20を有し、該アルミニウム基板20上に、7つの層すなわち、チタン、ニッケルクロム合金、銀、Ni-CrN₁、窒化ケイ素、二酸化ケイ素及び二酸化チタンの層からなる薄膜が蒸着されている。また、第2面ミラーの実施例では、ミラーがガラス基板40を有し、該ガラス基板40上に、5つの層すなわち、二酸化ケイ素、Ni-CrN₁、銀、Ni-CrN₁及び窒化ケイ素の層からなる薄膜が蒸着されている。更に保護を与えるため、第2面ミラー上に、積層(ラミネート)又は他の保護コーティングからなる保護膜を設けることもできる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板、第1金属下塗層、反射金属層、第2金属下塗層および保護層の順序で構成された第1または第2面ミラーにおいて、

第1金属下塗層がニッケルと、クロムまたは窒化クロムとを有し、第2金属下塗層がニッケルと、クロムまたは窒化クロムとを有することを特徴とする第1面ミラーまたは第2面ミラー。

【請求項2】 さらに、約1.65以下の屈折率をもつ第1誘電層および約2.0以上の屈折率をもつ第2誘電層の順序で構成された誘電層を有することを特徴とする請求項1に記載の第1面ミラー。

【請求項3】 前記保護層が、約1.65以下の屈折率を有し、さらに、前記ミラーが、約2.0以上の屈折率をもつ誘電層を有することを特徴とする請求項1に記載の第1面ミラー。

【請求項4】 前記基板が、アルミニウムであり、さらに、前記ミラーが、前記基板と第1金属下塗層との間に配置されたチタンのボンディング層を有することを特徴とする請求項2または3に記載の第1面ミラー。

【請求項5】 前記第2金属下塗層が、ニッケルおよび窒化クロムを有し、かつ、約0.5ないし2nm(5ないし20Å)の厚さを有することを特徴とする請求項ないし4のいずれか一項に記載の第1面ミラー。

【請求項6】 前記基板が、実質的に透明であり、さらに、前記ミラーが、前記基板と第1金属下塗層との間に配置された実質的に透明なバリア層を有することを特徴とする請求項1に記載の第2面ミラー。

【請求項7】 前記バリア層が、二酸化ケイ素を有することを特徴とする請求項6に記載の第2面ミラー。

【請求項8】 前記第1金属下塗層が、ニッケルおよび窒化クロムを有し、かつ、約0.5ないし2nm(5ないし20Å)の厚さを有することを特徴とする請求項6または7に記載の第2面ミラー。

【請求項9】 前記保護層が、窒化ケイ素を有することを特徴とする請求項1ないし8のいずれか一項に記載のミラー。

【請求項10】 前記反射金属層が、90nm(900Å)以上の厚さをもつ銀を有することを特徴とする請求項1ないし9のいずれか一項に記載のミラー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は広くはミラーに関し、より詳しくは、化学的および機械的攻撃に耐え得る前面ミラーおよび後面ミラーに関する。

【0002】

【従来の技術】 市販されている殆どのミラーは、光を反射するための銀の薄層がガラス基板の後面すなわち第2面上に蒸着された銀蒸着ガラス複合構造からなる第2面ミラー(second surface mirrors)である。銀蒸着ガラス

2

ミラーは、可視光反射率が高く、かつ、無色であることから広く要望されている。銀はガラスに直接付着し難いので、銀を付着する前に、比較的薄い金属層がガラス面に付着される。特に大気中のSO₂のような硫黄化合物による損傷および品質低下から銀を保護するため、銀の露出面には保護コーティングが付着される。一般的な保護コーティングは銀の上に蒸着される銅層であり、該銅層上には後で厚いペイント層が噴霧される。ペイント中の鉛が硫黄または硫黄化合物と反応してPbSを形成すると考えられる。銀層とペイント層との間に介在させられる銅層は、銀に対するペイントの付着性を増大させる。第2面が銀蒸着されたガラスミラー(第2面銀蒸着形ガラスミラー)は、「ブラックエッジ」と呼ばれる現象を受け易い。この品質低下作用は、ミラーの切断縁部上の銀が水分に露出されるときに生じる。これにより化学腐食が生じ、該化学腐食は、ミラー面の内方に向かって徐々に進行する「ブラックエッジ」を形成する。この品質低下作用は、銀ミラーが硫黄化合物の汚染物質を含有する高湿度環境内で使用される場合には、一層増進され、かつ、顕著に生じる。

【0003】 また、上述した第2面銀ミラーの製造方法は、環境問題をも引き起こす。第1の問題は、製造工程において、廃棄物中に、鉛および他の化学物質が発生することである。たとえば、銀蒸着工程から生じる洗浄水は薬剤、銀、銅および錫を含有しており、環境保護局(EPA)により有害廃棄物として指定されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ミラーのバックング(裏塗り)に使用されるペイントは或る工業上の条件に合致するけれども、ペイントも環境問題を生じる。たとえば、前述したように、銅の基層コーティングが最初に銀に付着されるので、バックングペイントは、銅との付着性および銅との組合せにおける性能品質を有する必要がある。製造業者は、ペイントが耐久性を有し、かつ、銅およびその下の銀に良く付着することを強く要望している。これまで、これらの全ての要求を満たすペイントは鉛を含有している。現在使用されているペイントと置換できる無鉛ペイントを開発する幾つかの試みがなされているけれども、鉛ペイントと同等に置換できる無鉛ペイントは未だ開発されていない。有害な廃棄鉛の多くは、製造されたミラーの縁部を研削するとき、製造工程の後段階で生じる。実際に、ミラーバックングの一部は良く研削される。この結果、研削水中には微量の鉛が検出される。鉛ペイントの使用に付随する他の問題は、鉛の存在を主な理由として、スクラップミラーの有効なりサイクリングが行えないことである。廃水処理手段およびミラー製造設備からの流出液から生じる鉛、銀および他の危険物質の浄化手段は、環境問題に対する安直な解決法に過ぎない。

【0005】 本発明の主たる目的は、化学的攻撃に耐え

得る耐久性のあるミラーを提供することにある。本発明の他の目的は、有害な廃棄物を生成することなく製造できるミラーを提供することにある。本発明のさらに他の目的は、従来の第2面ミラーに匹敵するかこれを超える可視領域反射率をもつミラーを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記および他の目的は、本発明により提供される耐久性のある第1および第2ミラーであって、その各々が、2つの金属下塗層の間に配置された反射金属層を備えた第1および第2ミラーにより達成される。これらの下塗層は、ニッケル-クロム合金またはニッケルと窒化クロムとの混合物 (Ni-Cr-Ni) を備えている。これらの下塗層は薄く、したがって、これらの付着特性を犠牲にすることなく可視光の吸収を最小限にする。本発明のある実施態様においては、第1面ミラーがアルミニウム基板を有し、該アルミニウム基板上に、7つの層すなわち、チタン、ニッケル-クロム合金、銀、 Ni-Cr-Ni 、窒化ケイ素、二酸化ケイ素および二酸化チタンの層からなる薄膜が蒸着されている。第2面ミラーの実施態様においては、ミラーがガラス基板を有し、該ガラス基板上に、5つの層すなわち、二酸化ケイ素、 Ni-Cr-Ni 、銀、 Ni-Cr-Ni および窒化ケイ素の層からなる薄膜が蒸着されている。

【0007】

【実施例】以下、添付図面に基づいて、本発明の実施例につき詳細な説明を加える。図1には、従来技術による一般的な第2面銀ミラー構造が示されている(第2面ミラーは、後面ミラーとも呼ばれている)。ミラーはガラス基板2を有し、該ガラス基板2の表面には銀層6がコーティングされている。ガラス基板2に対する銀層6の付着性を高めるため、銀を蒸着する前に、通常は銅からなる薄い金属層4がガラス基板2の表面上に蒸着される。周囲の環境からミラーを保護するため、ミラー上にはペイント層10がコーティングされる。ペイントは銀に付着し難いので、銀層6上には先ず薄い銅層8を蒸着し、その後該銅層8上にペイントをコーティングする。後面ミラーでは、光は基板2を通過して入り、銀層6で反射され、基板2を通過して出る。

第1面ミラー

図2には、本発明を導入した新規な一体構造(モノリシック)の第1面ミラーが示されている(第1面ミラーは、前面ミラーとも呼ばれる)。ミラーは、基板20を有し、該基板20は、空気に曝される後面である表面21と、コーティングされる表面22とを備えている。基板20はアルミニウムであるが、たとえば、ガラス、プラスチック、金属または木など、剛性支持体を構成する任意の適当な材料で形成することができる。

【0008】コーティングは7つの層で形成される。第1層23は、アルミニウムへの銀の付着を助けるボン

ディング層である。基板20がアルミニウムではなく、銀が良く付着する他の何らかの材料である場合には、ボンディング層23は必ずしも必要でない。ボンディング層23はチタンを含む任意の適当な材料から構成される。ボンディング層23の厚さは約20ないし1000Å以上、好ましくは約500ないし1000Åの範囲にできる。ボンディング層23上には、約5~20Å以上の範囲の厚さをもつ第1下塗層24が設けられる。この第1金属下塗層24は好ましくは約20ないし90%のニッケルと約10ないし40%のクロムとからなるニッケル-クロム合金であり、合金含有量は約80%のニッケルおよび20%のクロムであるのがより好ましい。合金は、少量(約15%まで)の他の金属を含有できる。約5ないし15%のモリブデンを含有する合金が、下塗層24の化学的耐久性を一層増大させると考えられる。ニッケル(または Ni-Cr)とは種々の比率のニッケル、クロムおよびモリブデンを含有する合金のことであり、下塗層として他の金属を使用することもできる。或いは、下塗層24は、好ましくは約8ないし15Å以上の範囲の厚さをもつニッケル金属と窒化クロムとの混合物(Ni-Cr-Ni またはニッケル/クロム窒化物として示される)から構成される。 Ni-Cr-Ni の下塗層は、 Ni-Cr の下塗層より薄くしてもその付着機能を発揮できることが判明している。

【0009】基板20が、アルミニウム、または、銀が容易に付着しない他の金属であるときには、別体のボンディング層を用いる代わりに、全体で約50ないし1000Å以上の厚さをもつ厚い第1下塗層24を使用できる。これにより、ボンディング層23を不要にできる。銀が、約5ないし20Åの比較的薄い第1下塗層の補助により、ガラス、プラスチックおよび多くの金属を含む殆どの基板に付着するため、一般的にはボンディング層が不要であることを強調しておく。次に、第1下塗層24上に反射金属層25が蒸着される。金属層25は可視光を反射する。金属層25は多くの金属から形成できるけれども、特に満足できる金属は銀である。クロムは、色が最少で高可視光反射率をもつ硬質耐食ミラーを製造できる点で満足できる。ニッケル-クロム合金およびステンレス鋼のような鉄-ニッケル-クロム合金は、同様な高耐久性をもつけれども僅かに反射率が小さいミラーを作ることができる。アルミニウムおよびロジウムは、クロムよりもかなり高い反射率をもつミラーを作ることができる。アルミニウム層は比較的柔らかく、かつ、耐食性が小さく、ロジウムは非常に高価である。金属層25の厚さは約500ないし1500Å以上の範囲、より好ましくは約700ないし800Åの範囲内にある。金属層25が銀を有する場合には、この厚さは約900ないし1500Å以上、より好ましくは約1000ないし1300Åにすべきである。

【0010】次いで、金属層25上に第2金属下塗層2

5

6が蒸着され、該層26上には保護層27が設けられる。この第2金属下塗層26も、第1下塗層24に関して説明したようにニッケルクロム合金で形成できるけれども、 Ni-CrNi で形成することがより好ましい。第2下塗層26はできる限り薄く維持すべきであり、たとえミラーに影響を与えとしても、ミラーの光学的特性には悪影響を及ぼさないようにする。満足できる下塗層の厚さは約5ないし20Åの範囲内である。第2下塗層26を Ni-CrNi で形成する場合、その厚さは約8ないし15Åにすべきである。 Ni-CrNi 層は NiCr 層よりも薄くできるため、第2下塗層26として Ni-CrNi を備えた第1面ミラーは NiCr からなる第2下塗層を備えた第1面ミラーより高い反射率を有する。保護層27は、金属層25および第2下塗層26を化学的攻撃、特に酸化から保護する。保護層27は、窒化ケイ素および窒化アルミニウム等の透明窒化物で形成するのが好ましいけれども、窒化アルミニウムは水に溶けるため、窒化ケイ素の方が好ましい。保護層27は約20ないし100Å、より好ましくは約30ないし60Åの厚さを有する。窒化ケイ素は、円筒状マグネトロンを反応させてスパッタリングすることにより形成される。使用される最も好ましい窒化ケイ素は、小さな固有応力(intrinsic stress)を呈するものである。窒化ケイ素の固有応力を低減させると、極めて硬く、かつ、化学的耐久性に優れた薄い薄膜が形成されることが判明している。

【0011】コーティングの次の2つの層は、最初の低屈折率誘電層28と、この上の高屈折率誘電層29とからなる。本発明では、「低」屈折率とは1.65ないし1.48或いはこれより小さい範囲をいい、「高」屈折率とは2.0ないし2.5或いはこれより大きな範囲をいう。550nmの波長での種々の材料の屈折率は、以下にカッコで括って示す。好ましい実施例では、低屈折率誘電材料としては二酸化ケイ素(1.48)が特に満足でき、高屈折率誘電材料としては二酸化チタン(2.5)が特に満足できるものであることが判明している。使用可能な他の誘電材料として、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化錫、酸化亜鉛および酸化ジルコニウムがある。低屈折率誘電層28の厚さは約500ないし1200Å、より好ましくは約615ないし920Åの範囲である。高屈折率誘電層29の厚さは約400ないし800Å、より好ましくは約415ないし625Åの範囲である。低屈折率誘電層28および高屈折率誘電層29の使用により、金属層25の反射率が增大する。たとえば、可視光の約98%を有する銀の積分反射率は、 Ni-CrNi (または NiCr)の第2下塗層26により約96%の反射率に低下させられる。しかしながら、低屈折率誘電層28および高屈折率誘電層29を設けることにより、反射率は約97%以上に増大される。反射率は、1つ以上の一連の高/低屈折率誘電層を、さらに付

6

加することにより増大できるけれども、増大領域の幅(すなわちバンド幅)は減少する。また、誘電層の厚さおよび/または誘電材料の選択を変えることにより、前面着色ミラーを作ることができる。

【0012】別々の窒化ケイ素の層27および低屈折率層28を設ける代わりに、約500ないし1200Å、より好ましくは約615ないし920Åの厚さをもつ単一の窒化ケイ素の層27を設けることができ、これにより、第1面ミラーは同等の高反射率を達成できるであろう。本発明の第1面ミラーに低屈折率層28および高屈折率層29を用いることは任意であることも強調しておく。しかしながら、両層28、29を使用しない場合には、周囲の環境からの第1面ミラーの保護は低下するであろう。これを補償するため、保護層27の厚さを増大させることができる。但し、保護層27の厚さの増大につれてミラーの反射率は低下する。慣用的な第2面銀ミラーでは、光は厚いガラスを通して伝達され、銀層から反射率され、その後、厚いガラスを通して戻される。これにより、物体がミラーのガラスに隣接して置かれると、容易に認識できる二重像が形成される。本発明の前面ミラーすなわち第1面ミラーでは、光が基板を通して伝達されないこと、および、光が伝達される誘電層が慣用的なミラーに見られるガラスに比べて極めて薄いことから二重像の問題が解消される。慣用的なミラーでは、ガラスが、周囲の環境から柔らかな銀層を保護する機能を有する。本発明の前面ミラーでは、反射率を高める薄い誘電層が保護コーティングとしても機能する。

第2面ミラー

本発明を導入した第2面ミラーが図4に示されている(第2面ミラーは、後面ミラーとも呼ばれる)。第2面ミラーは基板40を有し、該基板40は、空気に曝される後面である表面41と、コーティングされる表面42とを備えている。基板40は、ソーダ石灰ガラスであるが、結晶性水晶、熔融シリカ、および、ポリカーボネート並びにアクリレートのようなプラスチック等の実質的に透明で剛性支持体を構成する任意の適当な材料でも形成できる。

【0013】コーティングは6つの層で形成されている。第1の層は実質的に透明なバリヤ層43であり、該バリヤ層43は、第1金属下塗層および/または反射金属層を攻撃する汚染物質に対するシールドとして作用する。たとえば、ソーダ石灰ガラスは反射金属層を腐食するナトリウムイオンを含有している。基板40が、

- (1) 金属層下塗層および/または反射金属層に悪影響を及ぼす化学物質を含有していない材料、および、
- (2) 周囲の環境中の腐食性物質が金属下塗層および/または反射金属層を攻撃することを充分防止できる耐久性をもつ材料で作られている場合には、バリヤ層43は不要である。バリヤ層43は、酸化ケイ素または酸化アルミニウムで形成するのが好ましい。バリヤ層43の厚

さは約50ないし300Å、好ましくは約50ないし100Åの範囲にすることができる。バリヤ層43上には第1下塗層44が設けられる。該第1下塗層44は、ミラーの光学的特性に殆ど悪影響を与えないようにするため、できる限り薄く維持するのが好ましい。約5ないし20Åの範囲の厚さをもつ下塗層が満足できるものである。Ni-CrNi₁ からなり、かつ、約8ないし15Åの厚さをもつ第1金属下塗層が好ましい。或いは、前述のように下塗層をニクロムで構成することもできる。Ni-CrNi₁ 下塗層は、NiCr下塗層より薄くでき、かつ、その付着機能を発揮できることが判明している。

【0014】次に、第1下塗層44上には反射金属層45が蒸着される。該金属層45は可視光を反射する。金属層45は多種類の材料で形成できるが、特に満足できるものは銀である。第1面ミラーについて前述した理由から、クロム、ニッケル-クロム合金、ステンレス鋼のような鉄-ニッケル-クロム合金、アルミニウムおよびロジウムを使用することができる。反射金属層45の厚さは500ないし1300Å以上、より好ましくは約800ないし1200Åの範囲にできる。金属層45を銀で形成する場合、厚さは約800ないし1400Å以上、より好ましくは約1000ないし1200Åにすべきである。次いで、反射金属層45上に第2金属下塗層46が蒸着され、該金属下塗層46上には保護層47が設けられる。この第2金属下塗層46も、ニッケル-クロム合金またはNi-CrNi₁ で形成できる。第2下塗層46は、約5ないし500Å、より好ましくは約5ないし20Åの厚さを有し、第2下塗層46がNi-CrNi₁ であるときは、該層46の厚さは約8ないし15Å以上の範囲にすべきである。保護層47は、金属層45および第2下塗層46を化学的攻撃、特に酸化から保護する機能を有する。保護層47は、窒化ケイ素および窒化アルミニウム等の窒化物で形成するのが好ましいけれども、窒化アルミニウムは水に溶けるため、窒化ケイ素の方が好ましい。保護層47は、約25ないし500Å以上、より好ましくは約50ないし75Åの厚さを有する。窒化ケイ素は、円筒状マグネトロンを反応させてスパッタリングすることにより形成される。使用される最も好ましい窒化ケイ素は、小さな固有応力を呈するものである。窒化ケイ素の固有応力を低減させると、極めて硬く、かつ、化学的耐久性に優れた薄膜が形成されることが判明している。

【0015】第2面ミラーに付加的保護を与えるため、保護層47上にプラスチック薄膜（プラスチックラミネート）を設けることができ、この点についてはYoung等に1990年10月23日に付与された米国特許第4,965,121号を参照されたい。なお、この米国特許は、本願に援用する。銀の反射金属層45に対しては層47上に蒸着される厚い亜鉛薄膜が良好な犠牲的を与えることが判明している。亜鉛が、硫黄または硫黄化合物の汚染物質と反応

してZnSを形成することは明らかである。

個々の層の蒸着

第1面ミラーおよび第2面ミラーの両方の場合に、NiCr（またはNi-CrNi₁）下塗層、バリヤ層、保護層および高/低屈折率誘電層はd.c. マグネトロンで蒸着される。誘電層は、円筒状の回転マグネトロンを用いたdc反応的スパッタリングスパッタリング(dc-reactive sputtering)により形成される。SiO₂、Si₃N₄ およびTiO₂等の誘電材料を用いた基板の蒸着に適した円筒状マグネトロンについては、Wolfe等に1991年9月10日に付与された米国特許第5,047,131号において説明されている。なお、この米国特許は本願に援用する。

【0016】窒素およびアルゴン等の不活性ガスを含む大気中でのNi-CrNi₁ 薄膜の反応的スパッタリングには、ターゲット材料がニクロムである円筒状または平板状マグネトロンを使用できる。一般的なdcスパッタリング温度では、ニッケルが窒化物を形成することはない（窒素ガスが存在しなければ、窒素の代わりにニッケルおよびクロムからなる薄膜が蒸着される）。或いは、Ni-CrNi₁ 薄膜は、一方のカソードはニッケルをスパッタリングするニッケルターゲットを有し、他方のカソードは窒化クロムを反応的スパッタリングするクロムターゲットを有するデュアルカソードを用いたマグネトロンにより蒸着することもできる。回転可能な円筒状のデュアルマグネトロンを用いて窒化ケイ素を蒸着する場合、窒化ケイ素の層の固有応力は、各カソードの磁石組立体を鋭角に配向することにより低減できることが判明している。図3は、真空チャンバ33内に配置されたデュアルカソード30A、30Bを備えたマグネトロンを示す略断面図である。各磁石組立体32は、3つの長い磁石34、36、38を備えた「W」形の形状を有する。回転可能な円筒状マグネトロンでは、永久磁石がアンバランス形装置を形成するのが一般的である。カソード30Aの磁石組立体32は約45°の鋭角α₁で配向され、スパッタリングされた材料が蒸着チャンバ内に入るときに基板31に向かうようにしている。同様に、カソード30Bの磁石組立体32も約45°の角度α₂に配向されている。各角度α₁またはα₂は独立的に約20ないし60°、より好ましくは約30ないし50°の範囲、最も好ましくは約45°に定めることができる。各カソードは基板31から約2.5インチ（約6.35cm）の位置にあり、カソード30Aの中心はカソード30Bの中心から約8.5インチ（約21.59cm）の位置にある。このようにして蒸着される窒化ケイ素の固有応力は、磁石組立体が基板に対して直角に配置されている場合に形成される窒化ケイ素の固有応力の約1/4である。Si₃N₄を反応させてスパッタリングするのにデュアルカソードを用いる必要はないが、単一カソードを用いる場合には、カソード30Aを用いて基板3

1 をカソード 30 A に向かって移動させるのが好ましい。

【0017】銀金属層は平板状マグネトロンにより蒸着できるけれども、蒸発等の他の慣用的な方法も使用できる。チタンのボンディング層は平板状マグネトロンまたは他の慣用的な方法により蒸着できる。

実験結果

図2および図4に示す構造をもつ第1面ミラーおよび第2面ミラーを、インラインマグネトロン装置で製造した。このマグネトロン装置は直列に配置された真空チャンバ内に収容されたマグネトロンを有し、各マグネトロンは層の1つを蒸着する。平板状マグネトロンを用いて、ボンディング層、下塗層および金属層を蒸着した。各々がモデルHRC-300ユニットを備えた平板状マグネトロンは、本願の譲受人の一部門であるAirco Coating Technology社により製造されたものである。保護層および誘電層の蒸着には円筒状マグネトロンを使用した。各円筒状マグネトロンは、デュアルC-Na_g (登録商標) モデル3000カソードで構成され、このカソードもAirco社により製造されている。各円筒状マグネトロンのターゲットは不活性ガスを用いてコンディショニングされ、その後、所望の分圧に到達するまでプロセスガスが添加された。このプロセスは、安定する時点まで作動した。次に、基板を第1円筒状マグネトロンのコーティング領域に導入し、薄膜を付着した。第1面ミラーにはアルミニウム基板を使用し、第2面ミラーにはソーダ石灰ガラス基板を使用した。

【0018】図2に示すように円筒状マグネトロンにおいて窒化ケイ素を反応させてスパッタリングする場合に、不活性ガスとしてアルゴンを使用し、反応ガスとして窒素を使用した。他の不活性ガスを使用することもできる(あらゆる種類の窒化ケイ素はSi₃N₄で表される)。ガスの分圧は、窒化物モードから金属モードへの遷移により決定した。実験は、実施可能な限りこの遷移の近くで行った。スパッタリングガスの圧力および流量は慣用的な装置で制御した。純粋ケイ素の導電率は非常に小さく、直流でのスパッタリングに適していないので、各ケイ素ターゲットには少量のアルミニウムを含浸またはドーピングした。各カソードの磁石組立体は、垂線から約45°の角度で配向した。スパッタリングガス

として窒素を使用し、コーティングはアルミニウムと窒化ケイ素との混合物を含有するものとなった。これらの全ての混合物は比較的硬質であり、強いバリヤとして作用するアモルファス薄膜を形成する。しかしながら、薄膜中のアルミニウムの量が所望のケイ素ベース化合物薄膜の形成を妨げることはない。形成された窒化ケイ素の化学量論(stoichiometry)は、Si₃N₄の理論比3:4に近いことが判明している。

【0019】各Ni-CrNi_x薄膜下塗層の蒸着には、ニクロムターゲットを用いた平板状マグネトロンを使用した。使用したニクロムは、約80%のニッケルおよび20%のクロムから構成される。ガス混合物は約60%の窒素および40%のアルゴンから構成される。ニクロムターゲットからスパッタリングされたニッケルは窒化物を形成せず、スパッタリングされたクロムが明らかに窒化物を形成した。このようにして形成されたNi-CrNi_x薄膜は、アモルファスで、化学的耐久性があり、導電性を有し、極めて硬質で耐久性に優れたものである。本発明のミラーでは、Ni-CrNi_xを使用した場合、下塗層(単一および複数)は、銀の付着性に影響を与えることなく、NiCrより約40%薄くできる。さらに、第1面ミラーの第2金属下塗層および第2面ミラーの第1下塗層の厚さを減少させると吸収が減少するため、各ミラーの可視光の全体的反射は増大する。金属下塗層が過度に厚くなることを防止するため、マグネトロン装置の真空チャンバ内にはシールドまたはバッフルを用いて、スパッタリングされる幾分か材料を遮断し、かつ、基板上への蒸着速度を制御すべきである。下記の表1および表2は、インラインマグネトロン装置を用いて、それぞれ本発明の第1面ミラーおよび第2面ミラーの蒸着を行った一般的なプロセスデータを示すものである。マグネトロン装置内のH₂Oの分圧は10⁻⁷トルに等しいか、これ以下にすることを勧める。これは、水の凝縮のためのメイスナーコイル(meisner-coils)または高真空ポンプの使用を含む慣用的手段により達成される。他の予防策として、約1μの圧力まで装置に窒素ガスを充填することにより、反応的スパッタリングの前の8ないし20時間、窒素中で装置を作動させる方法がある。

【0020】

表 1

層	厚さ (Å)	第1面ミラー 流量 (SCCM)				電位 (V)	電力 (kW)	圧力 (μ)	パス数
		Ar	N ₂	O ₂	He				
Ti	500	232	0	0	0	-537	20	2	1
NiCr	20	232	0	0	0	-527	10	2	2
Ag	1200	154	0	0	0	-531	10	2	1
Ni-CrNi _x	8	95	143	0	0	-452	9.5	2.5	1

11					12				
Si ₃ N ₄	50	41	270	0	12	-451	6.5	2.5	1
SiO ₂	562	22	0	210	0	-306	20	2	4
TiO ₂	543	10	0	102	0	-402	17	2	16

使用基板：アルミニウム

表 2

層	第2面ミラー					電位 (V)	電力 (kW)	圧力 (μ)	バス数
	厚さ (Å)	流量 (SCCM)	流量 (SCCM)	流量 (SCCM)	流量 (SCCM)				
		Ar	N ₂	O ₂	He				
SiO ₂	100	22	0	210	0	-306	20	2	1
Ni-CrNx	8	95	143	0	0	-452	9.5	2.5	1
Ag	1200	154	0	0	0	-531	10	2	1
Ni-CrNx	20	95	143	0	0	-452	9.9	2.5	2
Si ₃ N ₄	50	41	270	0	12	-451	6.5	2.5	1

使用基板：ソーダ石灰ガラス (2.5 mm)

図5は、表1に記載した条件で製造した本発明の第1面ミラーの、可視スペクトルについての放射波長に対する百分率反射率を示すグラフである。反射率は、10°の入射角度で測定した。

【0021】同様に、図6は、慣用的な第2面ミラーと比較した、本発明の他の実施例による第1面ミラーについての放射波長に対する反射率を示すグラフである。本発明の第1面ミラー（その反射率が曲線61で示されている）は次の構造を有している。

ガラス/NiCr/Ag/NiCr/Si₃N₄/TiO₂
(2.5mm/100Å/900Å/14Å/391Å/767Å)

一方、慣用的な第1面ミラー（その反射率が曲線62で示されている）は次の構造を有している。

ガラス/Al/SiO₂/TiO₂/SiO₂/TiO₂
(2.5mm/700Å/729Å/473Å/1170Å/740Å)

明らかに、本発明の第1面ミラーのこの実施例は、表1に記載した実施例のように、保護層Si₃N₄と高屈折率層TiO₂との間に別の層SiO₂を有するものではない。また、基板がガラスであるので、ボンディング層は不要である。図7は表2に記載した条件で製造した本発明の第2面ミラーの、可視スペクトルについての放射波長に対する百分率反射率を示すグラフである。反射率は、10°の入射角度で測定した。

【0022】明らかに、本発明の第1面ミラーは約97%の積分可視反射率を達成し、かつ、本発明の第2面ミラーは約88%の積分可視反射率を達成した。第2面ミラーについては、百分率反射率は、実質的に透明な基板の厚さに基づいて定まる。たとえば6mmの厚さのガラス基板は、3mmの厚さのガラス基板に比べ反射率が約2%低下する。以上、本発明を好ましい特定実施例に関連して説明したが、上記説明および例は本発明の例示で

あって本発明の範囲を制限するものではない。本発明の範囲は特許請求の範囲の記載により定められる。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、化学的攻撃に耐え得る耐久性のあるミラーを提供することが可能となる。また、本発明によれば、有害な廃棄物を生成することなく製造できるミラーを提供することが可能となる。さらに、本発明によれば、従来の第2面ミラーに匹敵するかこれを超える可視領域反射率をもつミラーを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術による第2面銀ミラーの略断面図である。

【図2】本発明にしたがって製造された第1面ミラーの略断面図である。

【図3】マグネトロン装置の略断面図である。

【図4】本発明にしたがって製造された第2面ミラーの略断面図である。

【図5】第1面ミラーについての波長に対する百分率反射率を示すグラフである。

【図6】第1面ミラーについての波長に対する百分率反射率を示すグラフである。

【図7】第2面ミラーについての波長に対する百分率反射率を示すグラフである。

【符号の説明】

- 2 ガラス基板
- 4 薄い金属層
- 6 銀層
- 8 薄い銅層
- 10 ペイント層
- 20 基板
- 21 表面（空気に曝される後面）
- 22 表面（コーティングされる面）
- 23 第1層（ボンディング層）
- 24 第1下塗層

13

14

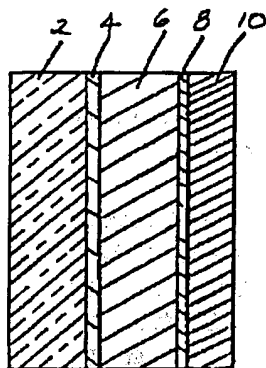
- 25 反射金属層
- 26 第1金属下塗層
- 27 保護層
- 28 低屈折率誘電層
- 29 高屈折率誘電層
- 30A デュアルカソード
- 30B デュアルカソード
- 31 基板
- 32 磁石組立体

- 34, 36, 38 磁石
- 40 基板
- 41 表面 (空気に曝される後面)
- 42 表面 (コーティングされる面)
- 43 パリヤ層
- 44 第1下塗層 (第1金属下塗層)
- 45 反射金属層
- 46 第2金属下塗層
- 47 保護層

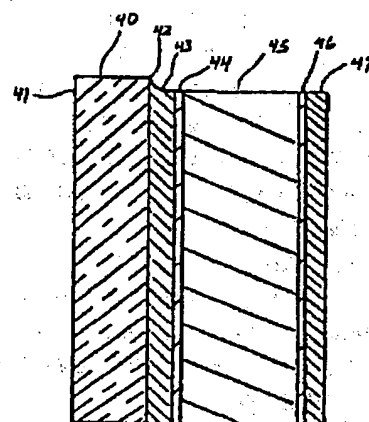
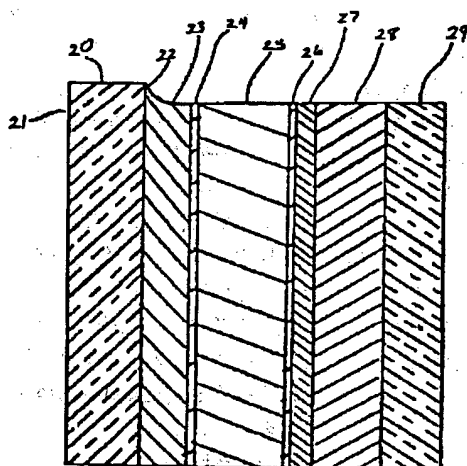
【図1】

【図2】

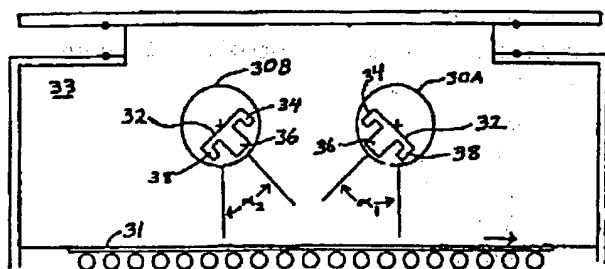
【図4】



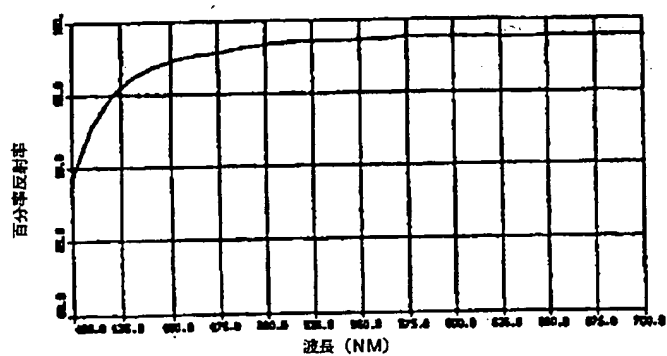
(従来技術)



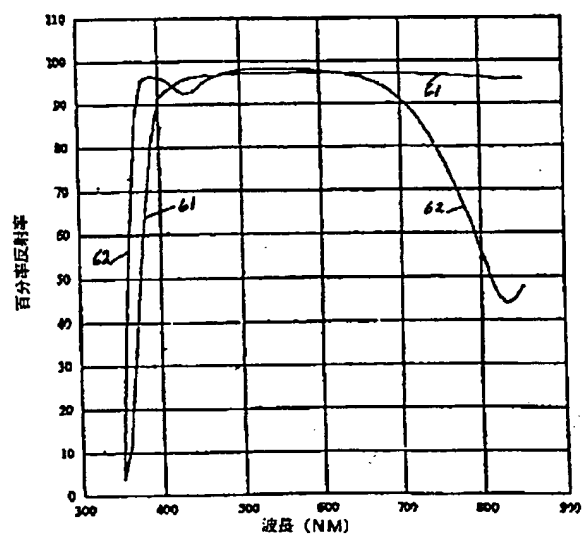
【図3】



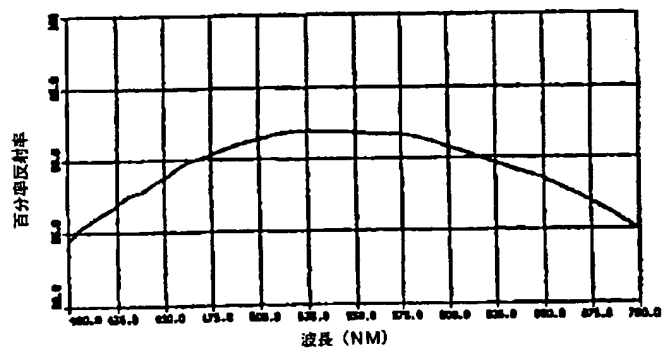
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョン エル ヴォッセン

アメリカ合衆国 ニュージャージー州

08807ブリッジウォーター サンセット

リッジ 1012